

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-043325

(43) Date of publication of application : 16.02.1996

(51) Int. Cl.

G01N 23/20

(21)Application number : 06-182474

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22) Date of filing : 03.08.1994

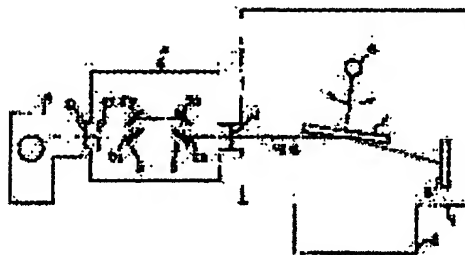
(72) Inventor : KATSURAGAWA TADAO

(54) X-RAY EVALUATING DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an X-ray evaluating device, which can evaluate the atomic/ electronic structure of the organic/ inorganic crystal and the amorphous material by using an X-ray spectrometer having high resolution at 100meV or less and an X-ray detecting unit at high sensitivity.

CONSTITUTION: An X-ray evaluating device is formed of an X-ray spectrometer 4 using a grazing-incidence anti-reflection film (GIAR film) for the X-ray spectrograph, a manipulator 6 for holding a sample 7 and for relatively moving it, an X-ray detecting unit 8 for detecting the X-ray transmitted through the sample 7 or reflected by the sample 7, and a vacuum chamber 1, in which the X-ray spectrometer 4, the manipulator 6 and the X-ray detecting unit 8 are built. Since the X-ray spectrometer 4 using the GIAR film 5a and the manipulator 6 for sample and the X-ray detecting unit 8 are arranged in the high vacuum condition for use, the X-ray having high resolution of 100meV or less can be obtained, and it can be detected.



LEGAL STATUS .

[Date of request for examination] 19.09.2000

[Date of sending the examiner's decision 24.06.2003
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-43325

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 16 日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 23/20

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-182474

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 8 月 3 日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 桂川 忠雄

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号・株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 榊山 亨 (外 1 名)

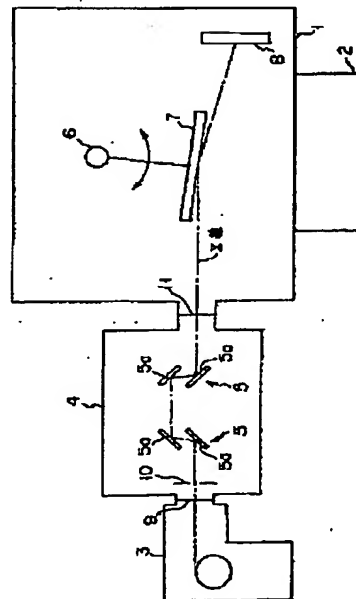
(54) 【発明の名称】 X線評価装置

(57) 【要約】

【目的】 100 meV 以下の分解能を有する X 線分光器と高感度な X 線検出器を用いて有機・無機の結晶やアモルファス物質の原子・電子構造等を評価することができる X 線評価装置を提供する。

【構成】 本発明では X 線評価装置を、X 線を分光するためのすれすれ入射反射防止膜 (GIAR 膜) 5a を用いた X 線分光器 4 と、試料 7 を保持すると共に相対的に移動させるマニピュレータ 6 と、試料 7 を通過又は反射した X 線を検出する X 線検出器 8 と、X 線分光器 4 とマニピュレータ 6 と X 線検出器 8 を内蔵した真空チャンバー 1 とにより構成した。

【効果】 GIAR 膜を用いた X 線分光器と試料用マニピュレータ及び X 線検出器を高真空中に配置して用いたことにより、100 meV 以下の高分解能 X 線が得られ、かつそれを検出することができる。



(2)

特開平8-43325

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線を分光するためのすれすれ入射反射防止膜（GIAR膜）を用いたX線分光器と、試料を保持すると共に相対的に移動させるマニピュレータと、試料を通過又は反射したX線を検出するX線検出器と、前記X線分光器とマニピュレータとX線検出器を内蔵した真空チャンバーとにより構成したことを特徴とするX線評価装置。

【請求項2】 請求項1記載のX線評価装置において、X線源を真空チャンバー内あるいは真空チャンバーに連設して設けたことを特徴とするX線評価装置。

【請求項3】 請求項1、2記載のX線評価装置において、X線分光器をGIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータとしたことを特徴とするX線評価装置。

【請求項4】 請求項3記載のX線評価装置において、X線分光器としてGIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータを2つ配置し、試料への入射光路が移動しないように構成したことを特徴とするX線評価装置。

【請求項5】 請求項1乃至4記載のX線評価装置において、X線検出器を、半導体位置検出素子とマイクロチャンネルプレートとのアセンブリによる二次元検出器としたことを特徴とするX線評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、100meV以下の分解能を有するX線分光器を用いて有機・無機の結晶やアモルファス物質の原子・電子構造等を評価するためのX線評価装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、物質の原子・電子構造解析には、主たる手段としてX線が用いられてきた。これは、物質中をX線が透過すると電子や電子の集合体としての原子と相互作用し、構造情報を持って出射してくるから、X線のエネルギー毎の強度を計測すると物質の原子・電子構造の解析が可能であった。また、X線回折によって結晶の原子座標や熱振動の大きさが求められるし、X線散乱法を用いれば非晶質の原子間距離や電子密度分布が、XAFS法では原子間距離以外に原子の価数や電子状態の評価が可能である。さらに、X線を用いて有機・無機の結晶やアモルファス物質の原子・電子構造等を評価するための手法としては、検出量を電子（エネルギー・スペクトル）としてバンド構造、状態密度分布、化学結合状態等を解析する光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）とか、検出量をX線（回折、定在波、吸収微細構造）及び蛍光X線（エネルギー・スペクトル）として結晶構造、局所的原子構造（原子間距離）を解析するX線解析法または拡張X線吸収微細構造法（EXAFS：Extended X-ray Absorption Fine

Structure）等がある。これらのX線を用いる評価装置では、X線は空気中でも吸収、散乱が殆どないものであるため、大気中での解析も可能であるが、X線の内では軟X線と称される波長が数十Å以上のX線は、空気中では吸収、散乱されやすいために、XPS法に採用されているように真空チャンバーを使うことが多い。

【0003】 ところで、有機膜を作るC（炭素）、N（窒素）、O（酸素）等の元素の内殻単位から空準位への遷移は、300～700eV程度の軟X線領域にある。これらの遷移による軟X線吸収スペクトルには様々な構造が現れるが、吸収端付近から吸収端の上、数十eVまでに現れるX線吸収端微細構造（XANES：X-ray Absorption Near-Edge Structure）が膜中に存在する官能基の同定や分子配向の分析に有効である。このようなXANESの測定光源としては、実質的には、シンクロトロンからの放射光（SOR）を単色化して用いるしかないものである。また、放射光は優れた偏光であるので、吸収の異方性を測定することもできる。これ以外にも、軟X線を用いる構造解析手法として代表的なものに、前述したような光電子分光法（XPS）等がある。

【0004】 ここに、シンクロトロン放射光（SOR）は、実験室で用いるターゲット方式等に比べ、1000～10000倍も強力であり、かつ、偏光も扱えることから、従来にあっては、上記のように、軟X線領域のXANES測定には、唯一用いられていた。しかし、シンクロトロン放射光（SOR）は通常の実験室等では簡単に得られない。この点、本発明者らによれば、軟X線に高感度な検出器を用いて長時間に渡って測定すれば実験室系装置においても、十分に測定を行なえることや、偏光も軟X線であれば多層膜反射鏡を用いることにより実験室系装置においても十分に扱えることが見出され、それを実施するためのX線評価装置の発明が提案されている。その一つとして、例えば、特開平4-249331号によれば、X線源と、このX線源からのX線を分光するX線分光器と、試料を保持するマニピュレータと、前記X線分光器からのX線を前記試料に対して入射させる入射角可変自在な全反射ミラーと、前記試料から出射されるX線及び電子線を検出する2次元検出器と、これらのX線源とX線分光器とマニピュレータと全反射ミラーと2次元検出器とを内蔵した真空チャンバーとにより構成したX線評価装置が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように、X線を用いた評価装置では、X線の物質による回折、吸収、散乱、透過、反射等を出して構造情報を得るものであったが、これらのいずれの場合も用いられるX線のエネルギーはより単色化されたものの方が結果を解析する場合、好ましいことであった。すなわち、入射X線エネルギーが単色化されていると、物質の電子エネルギーに対

(3)

特開平8-43325

応した構造評価において特に有利となる。すなわち電子に関する情報を得ようとする場合には、 $\sim 1\text{eV}$ という高分解能X線が必要であるが、このような高分解能X線を用いることにより、例えば、物質の電子状態を反映するXANESにおいて特に著しい効果が表れる。しかしながら、X線の単色化のためには分光器による分光等が必要であり、このため、分光の際の散乱、吸収等により、単色化すればする程、強度が落ちることは当然であった。このため、XANES法等においては、 $\sim 1\text{eV}$ という高分解能X線を得るために、シンクロトロンからの放射光(SOR)を単色化して用いていたが、シンクロトロン放射光(SOR)は通常の実験室等では簡単に得られない。

【0006】そこで、本発明者らによるX線評価装置では、X線源とX線分光器とマニピュレータと全反射ミラーと2次元検出器とを真空チャンバー内に蔵し、X線を真空中で取り扱うようにしたので、特に、軟X線であっても、吸収、散乱の極力少ないものとすることができ、通常のロータターゲット等のX線源を用いて物質の原子・電子構造解析を行なえるようにしたものである。しかしながら、この装置では、X線の分光に単結晶のブラッグ反射を用いているため、 1eV 以下の分解能を得ることは困難であり、特に 100meV 以下は無理であった。

【0007】本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、 100meV 以下の分解能を有するX線分光器と高感度なX線検出器を用いて有機・無機の結晶やアモルファス物質の原子・電子構造等を評価することができるX線評価装置を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明では、X線評価装置を、X線を分光するためのすれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)を用いたX線分光器と、試料を保持すると共に相対的に移動させるマニピュレータと、試料を通過又は反射したX線を検出するX線検出器と、前記X線分光器とマニピュレータとX線検出器を内蔵した真空チャンバーとにより構成した。

【0009】請求項2記載の発明では、上記X線評価装置において、X線源を真空チャンバー内あるいは真空チャンバーに連設して設けた。

【0010】請求項3記載の発明では、上記X線評価装置において、X線分光器をGIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータとした。

【0011】請求項4記載の発明では、上記X線評価装置において、X線分光器としてGIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータを2つ配置し、試料への入射光路が移動しないように構成した。

【0012】請求項5記載の発明では、上記X線評価装置において、X線検出器を、半導体位置検出素子とマイ

クロチャンネルプレートとのアセンブリによる二次元検出器とした。

【0013】

【作用】本発明のX線評価装置では、X線分光器、マニピュレータ、X線検出器を真空チャンバー内に備えることで、X線を真空中で取り扱うため、軟X線であっても、吸収、散乱の少ないものとなる。また、従来はX線の分光は単結晶のブラッグ反射を用いたため、 1eV 以下の分解能を得ることは困難であり、特に 100meV 以下の分解能を得ることは無理であったが、本発明では、X線分光器にすれすれ入射反射防止膜(GIAR膜: Grazing-incidence antireflection films)を用いたことにより 100meV 以下の分解能を得ることが可能となる。近年、すれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)が分光に用いられ、 100meV 以下の分解能が得られることが判り研究が盛んになっているが、これは、電子反射率を抑制し、良好な核共鳴反射を用いて単色化するものであり、詳しくは、H.Homma らが最近の成果を報告している(J.Appl.Phys., Vol.72, No.12, P.5668-5675, 15 December 1992)。H.Homma らは石英基板上にPd層と SnO_2 層を設けて達成しており、他の材料も紹介している。

【0014】しかし、これらの膜(GIAR)は反射率向上が難しいために分解能は良いが、強度が得られないというのが欠点であり、シンクロトロン放射光(SOR)を用いなければ強度が弱く、ロータターゲット等のX線源では、従来の例えばイオンチャンバー方式の検出器では検出が難しく、S/Nの良好なデータは得られなかった。そこで本発明では、X線分光器にGIAR膜を用いると共に、X線検出器の感度を大幅に向上させたものである。すなわち、本発明では、X線検出器を例えば半導体位置検出素子(PSD)とマイクロチャンネルプレート(MCP)とのアセンブリによる二次元検出器とし、フォトン1つ1つが数えられる高感度な検出器を用いることにより、ロータターゲット等のX線源でもGIAR膜を分光器として使用できるようにし、これにより、高分解能X線を用いた材料評価が可能となった。従って、本発明では、通常のX線源を真空チャンバー内あるいは真空チャンバーに連設して設けることができ、更に、X線源からX線検出器に到る経路を全て真空中としたことによって、X線の散乱・吸収が減少したことも本発明を有効にした理由である。

【0015】ところで、GIAR膜により分光を行なう場合、図2(a)に示すような1回反射の場合は入射角 θ が θ' に変化すると試料への入射光路(入射角)も変化するため、GIAR膜反射後のX線を試料に照射する場合、GIAR膜への入射角(=反射角)の変化に伴って試料を照射面が全く同一となるように移動させねばならず、マニピュレータとして精度の良い大掛かりな移動機構を必要とする。しかしながら図2(b)のように、

(4)

特開平8-43325

X線分光器をGIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータとし、GIAR膜を2回反射させれば、試料は僅かに平行移動するだけで良くなる。さらに図2(c)のように、GIAR膜が2枚平行に配置されて連動するモノクロメータを2つ配置し、GIAR膜を4回反射させて試料への入射光路が移動しないように構成することにより、X線の光路が定まり、試料を正確に移動する必要がなくなるため、装置構成を簡略化でき、測定精度を向上することができる。また、GIAR膜を2回あるいは4回反射させて分光を行なう場合はより高分解能なX線が得られるが、強度低下が問題となる。しかし、本発明では、前述したようにX線検出器を半導体位置検出素子とマイクロチャネルプレートとのアセンブリとし、検出感度を大幅に向上させたことにより、この問題も解消することができ、精度の良い、より高分解能なX線評価装置が実現できる。尚、本発明で真空チャンバーは測定専用であるが、真空チャンバー内にKセル等を設けて膜作成を可能とし、成膜しながら評価できるようにすることも可能である。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基いて説明する。図1は本発明の一実施例を示すX線評価装置の概略構成図である。図1において、真空チャンバー1は真空排気装置2に連通されており、内部が高真空状態に排気されるようになっている。この真空チャンバー1には窓11により仕切られたX線分光器4が建設されており、X線分光器4内も真空チャンバー1側と共にあるいは独立に真空排気装置により高真空状態に排気されるようになっている。尚、X線分光器部分を含めて1つの真空チャンバー内に内蔵することもできる。X線分光器4には窓9を介してX線源3からのX線が入射されるようになっている。X線分光器4中には入射X線量を制限するスリット10と、分光器となるGIAR膜5aが2枚平行に配置されて連動するモノクロメータ5が2つ設置されている。また、真空チャンバー1内には、測定対象となる試料7が回転可能なマニピュレータ6により下向きに保持されており、X線分光器4からのX線が試料7に入射されるようになっている。さらに、試料7からの出射光路上にはX線検出器8が配置されている。

【0017】ここで、各部について説明する。まず、X線源3はシンクロトロン放射光(SOR)でも良いが、実験室用に多用されるロータターゲット等を用いてもよい。また、プラズマX線源やレーザX線源と称されるものでもよく、さらには、封入管タイプのものでもよい。最も、簡便性、使いやすさを考えると、W(タングステン)、Mo(モリブデン)、Ag(銀)、Al(アルミニウム)等をターゲットとし、電子線を照射することにより発生する白色X線を用いるロータターゲットがよい。本実施例ではX線源3を、例えばMoをターゲットとするロータターゲットとしている。

【0018】X線分光器4や真空チャンバー1内の真空度は 10^{-7} Torr以上、好ましくは 10^{-7} Torr以上の高真空、より好ましくは 10^{-7} Torr以上の超高真空が望ましい。また、真空を保ち、かつX線を透過させるための窓材9、11としては、厚さが約200Åのダイヤモンド膜が用いられるが、厚さが約0.1mmのベリリウム窓でもよい。

【0019】X線分光器4としては、まず、石英基板上にスパッタ法を用いて963Åの厚さになるようにPd膜を設け、更にその上に反応スパッタ法を用いてAr+O₂ガス中で基板温度を300℃としてSnO₂の膜を135Åとなるように設けたすれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)5aを用いた。これらの膜の表面粗さはSnO₂が11Å、Pdが6Åで良好であった。次いで、2枚のGIAR膜5aのSnO₂側が対向するようにして配置しかつ平行性が0.01°以内となるようにして固定したものを1つのモノクロメータ5として2個作製した。これを図3に示すように対称に配置して分光器とした。X線の入射角θは、図中のA、B点をそれぞれ中心として各々逆方向に回転するようになっており、2個の「GIAR膜ペア」を回転して変化させる。この回転は、1/10000度の精度で回転する。

【0020】X線検出器8は、半導体位置検出素子(PSD)とマイクロチャネルプレート(MCP)とのアセンブリよりなる二次元検出器で、入射したX線は、CsIを表面に蒸着したMCPにより 10^4 倍程度に増倍され、MCPから出た電子群は数KVの電界で加速してPSDに入射し、電子衝撃効果によって約 10^4 倍に増倍される。従って、入射X線のフォトン1個は最終的に約 10^4 個の電子パルスとなってPSDから出力される。PSDは周辺に4個の信号出力電極をもつ電荷分割型の位置検出器であり、PSD内部で発生した約 10^4 個の電荷は表面の抵抗層を経て上記4個の電極にその入射位置に応じて分配される。この結果、PSDに入射する電子群の重心位置、すなわち入射フォトンの位置に対応する出力信号が得られることになり、二次元検出が可能となる。この二次元検出器としては、例えば、浜松ホトニクス株式会社製のPIAS-TI等があり、直径70nm、長さ50nm程度の小型のものである。よって、超高真空の真空チャンバー1内の内蔵配置に何ら支障のないものとなり、かつ、空間分解能だけでなく、時間分解能も100psと速いので、成膜中の物質構造変化等も充分に評価できるものとなる。この検出器の場合、X線エネルギー範囲は $10^1 \sim 10^4$ eVが可能である。従って、フォトン1個1個を検出することができ、かつ0.03cps/mm²が平均ノイズであるので、実験室系のようにX線源にロータターゲット等を用い、GIAR膜を用いて分光するとフォトン数が極端にすくなくなるような場合でも有効である。

【0021】次に、上記構成のX線評価装置を用いた測

(5)

特開平8-43325

定例について述べる。図1において、X線源3から射出されたX線はスリット10で絞られた後、X線分光器4を構成する2段のモノクロメータ5の4枚のGIAR膜5aにより4回反射されることにより分光される。分光器4で分光されたX線は、内部が高真空状態とされかつ試料7を保持しかつ回転可能なマニピュレータ6を内蔵する真空チャンバー1内へ導かれ、試料7に照射される。試料7を透過または反射したX線は、前記の高感度X線検出器8に入射され、検出される。

【0022】ここで試料7としては、光磁気記録材料として検討されているMnSb(1:1)のスパッタ膜を用いた。分光器4からのX線を上記試料7の表面に臨界角で入射させ、MnSb中に添加されたPdのK吸収端(〜24.4KeV)のエネルギー近傍で、反射タイプのXANES測定を実施した。この結果、従来、Si、Ge、SiO₂等の単結晶で分光したX線では得られなかったPdの電子状態を反映する吸収ピークを得ることができた。また、この時のピーク半値巾は100meV以下であり、GIAR膜は100meV以下の分解能を有していることが判った。尚、XANES実験においては、X線の入射位置が不変のため、X線のエネルギー変化(分光器による)に対して試料を移動させる必要がなかった。また、試料なしの場合に、各エネルギーの入射X線の分光特性を評価した。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、すれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)を用いたX線分光器と試料用マニピュレータ及び高感度X線検出器を高真空中に配置して用いたことにより、100meV以下の高分解能X線が得られ、かつそれを検出することができ、

さらにX線分光器としてGIAR膜を2回、4回と反射させて用いることにより、試料移動の必要がなくなり、電子状態に対応する吸収ピーク等、新たな物質構造解析ができるようになった。従って、本発明によれば、100meV以下の分解能を有するX線分光器と高感度なX線検出器を用いて有機・無機の結晶やアモルファス物質の原子・電子構造等を精度よく評価することができるX線評価装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すX線評価装置の概略構成図である。

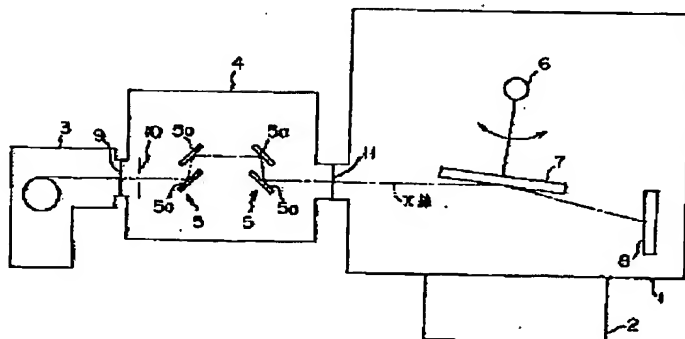
【図2】すれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)を分光器に用い、1回反射、2回反射、4回反射させた場合の分光光路の説明図である。

【図3】本発明によるX線評価装置のX線分光器の構成例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 : 真空チャンバー
- 2 : 真空排気装置
- 3 : X線源
- 4 : X線分光器
- 5 : モノクロメータ
- 5a : すれすれ入射反射防止膜(GIAR膜)
- 6 : マニピュレータ
- 7 : 試料
- 8 : X線検出器
- 9 : 窓
- 10 : スリット
- 11 : 窓

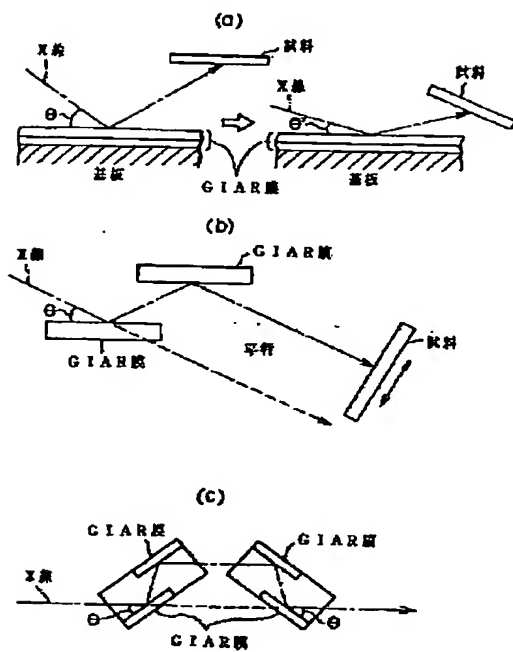
【図1】



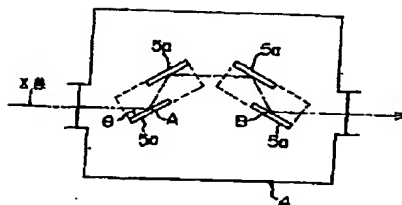
(6)

特開平8-43325

【図2】



【図3】



(aid-open patent application 8-43325
(1996.2.16))

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to an X-ray evaluation apparatus for evaluating a structure of an atom and electron, etc. of an organic/inorganic crystals or amorphous substance using an X-ray spectrometer having a resolution below 100 meV.

[0002]

[Prior arts]

Conventionally, for analyzing the structure of the atom/electron of the substance, the X-ray has been used as the principal means for analyzing the structure of the atom/electron of the substance. When the X-ray penetrates through the substance, as the X-ray interacts with the atom as the assembly of the atom and electron, and is emitted having structure information, the structure of the atom/electron of the substance can be analyzed measuring the intensity per each energy of the X-ray. Also, the electron coordinate of the crystal and/or the magnitude of thermal vibration thereof can be obtained by the X-ray diffraction, and when using the X-ray diffusion method, the distance between electrons and/or the electron density distribution in the amorphous state can be obtained, and with the XAFS method, the valency of the atom as well as the electron state rather than the distance between electrons can be evaluated. Furthermore, as the means for evaluating the organic/inorganic crystals and/or the atom/electron structures of the amorphous substance, etc. using the X-ray, there are the XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) means of analyzing the band structure, state density distribution, chemical bondage state, etc. by treating the detection amount as the electron (energy spectrum), the X-ray analysis means of analyzing the crystal structure, the localized electron structure (distance between electrons) by treating the detection amount as the X-ray (diffraction, standing wave, absorption fine structure) and the fluorescence X-ray (energy spectrum), or the EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) means, etc. In the evaluation apparatus using these X-rays, as the X-ray is almost free of

absorption and diffusion, the analysis is possible even in the air, but the X-ray with a wavelength several dozens Å or more which is called a soft X-ray among the X-rays is susceptible to the absorption and diffusion in the air, so there are many case where the vacuum chamber is used as employed into the XPS method.

[0007]

The present invention is made in view of the above-described circumstances, and aims at providing an X-ray evaluation apparatus able to evaluate the organic/inorganic crystals and/or the atom/electron structures, etc. of the amorphous substance using the X-ray spectrometer having the resolution below 100 meV and the high sensitive X-ray detector.